

2002/D-505

Abs

Reactive azo dyes with an aminonaphthalenesulfonic acid coupling component and intermediates therefor

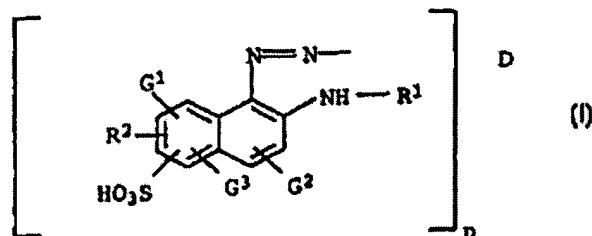
Patent number: DE19600765
Publication date: 1997-07-17
Inventor: ZAMPONI ANDREA DR (DE); PATSCH MANFRED DR (DE); LOEFFLER HERMANN (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
 - international: C09B62/507; C09B62/006; D06P1/38; D06P3/10; D06P3/66; C07C309/47; C07C309/50; C09B62/08; C09B62/16; C09B62/24; C09B62/40; C09B29/095; C09B29/30; C09B33/10; D06P3/32; D06P3/24; D06P3/14
 - european: C09B62/513, C09B62/44C4K6, C07C309/47, C07C309/50
Application number: DE19961000765 19960111
Priority number(s): DE19961000765 19960111

Also published as:

WO9725377 (A1)
 EP0876431 (A1)
 US6011140 (A1)
 EP0876431 (B1)

Abstract of DE19600765

Reactive dyes of formula (I) where n is 1 or 2, G<1> is hydrogen or hydroxyl, G<2> is hydrogen or hydroxysulfonyl, G<3> is hydrogen or arylazo, R<1> is hydrogen or hydroxysulfonylmethyl, R<2> is hydrogen or hydroxysulfonylmethyl, and D is the radical of a diazo or tetraazo component having in each case at least one anchor radical of the formula SO₂-Y, where Y is vinyl or substituted ethyl, their use for dyeing or printing hydroxyl-containing or nitrogenous organic substrates, and naphthylamines as intermediates therefor.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 00 765 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 00 765.8
⑳ Anmeldetag: 11. 1. 98
㉑ Offenlegungstag: 17. 7. 97

⑤① Int. Cl.⁸:
C 09 B 62/507
C 09 B 62/006
D 08 P 1/38
D 08 P 3/10
D 08 P 3/68
C 07 C 309/47
C 07 C 309/50
// C 09 B 62/08, 62/18,
62/24, 62/40, 29/095,
29/30, 33/10, D 08 P
3/32, 3/24, 3/14

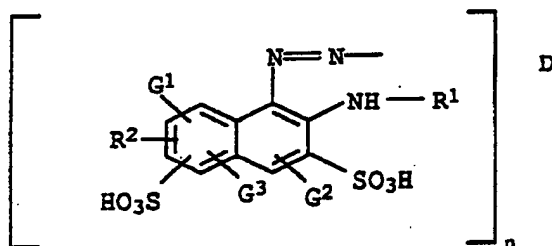
DE 196 00 765 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Zamponi, Andrea, Dr., 69124 Heidelberg, DE; Patsch,
Manfred, Dr., 67157 Wachenheim, DE; Löffler,
Hermann, 67348 Speyer, DE

⑤④ Reaktive Azofarbstoffe mit einer Kupplungskomponente aus der Reihe der Aminonaphthalinsulfonsäuren sowie deren Zwischenprodukte

⑤⑦ Reaktivfarbstoffe der Formel

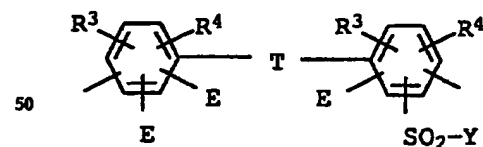
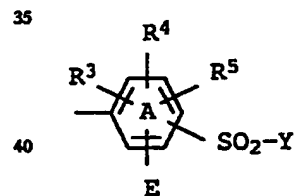
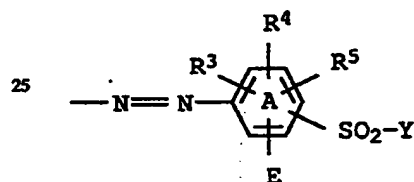
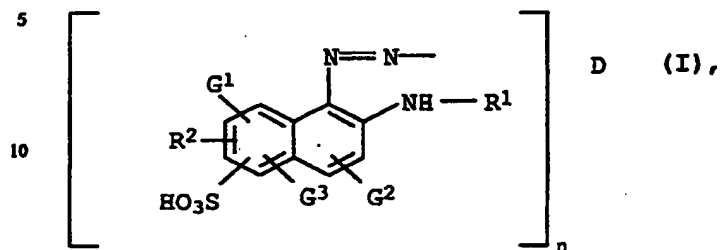


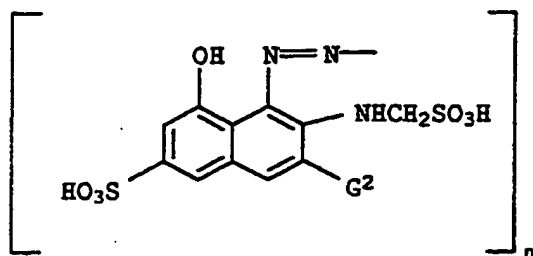
in der
n 1 oder 2,
G¹ Wasserstoff oder Hydroxy,
G² Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl,
G³ Wasserstoff oder Arylazo,
R¹ Wasserstoff oder Hydroxysulfonylmethyl,
R² Wasserstoff oder Hydroxysulfonylmethyl und
D den Rest einer Diazo- oder Tetrazokomponente mit jeweils
mindestens einem Ankerrest der Formel SO₂-Y, worin Y für
Vinyl oder substituiertes Ethyl steht, bedeuten,
ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von Hydroxy-
gruppen oder Stickstoffatome aufweisenden organischen
Substraten, sowie Naphthylamine als deren Zwischenpro-
dukte.

DE 196 00 765 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Reaktivfarbstoffe der Formel I





D

in der n, D und G² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, ausgenommen sind, ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von Hydroxygruppen oder Stickstoffatome aufweisenden organischen Substraten, sowie Naphthylamine als deren Zwischenprodukte.

Aus der älteren Patentanmeldung PCT/EP 95/03687 sind die oben ausgenommenen Farbstoffe und deren Zwischenprodukte bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Reaktivfarbstoffe, die sich von Phenyl- oder Naphthalinazobenzolnaphthalinfarbstoffen ableiten, bereitzustellen. Die neuen Farbstoffe sollten sich durch ein vorteilhaftes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil auszeichnen.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Reaktivfarbstoffe der Formel I gefunden.

Die neuen Reaktivfarbstoffe der Formel I sind jeweils in Form der freien Säure angegeben. Selbstverständlich werden auch deren Salze von den Patentansprüchen umfaßt.

Geeignete Kationen leiten sich von Metall- oder Ammoniumionen ab. Metallionen sind insbesondere die Lithium-, Natrium- oder Kaliumionen. Unter Ammoniumionen im erfindungsgemäßen Sinne sind unsubstituierte oder substituierte Ammoniumkationen zu verstehen. Substituierte Ammoniumkationen sind z. B. Monoalkyl-, Dialkyl-, Trialkyl-, Tetraalkyl- oder Benzyltrialkylammoniumkationen oder solche Kationen, die sich von stickstoffhaltigen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Heterocyclen ableiten, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morpholinium- oder Piperaziniumkationen oder deren N-monoalkyl- oder N,N-dialkylsubstituierte Produkte. Unter Alkyl ist dabei im allgemeinen geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl zu verstehen, das durch 1 oder 2 Hydroxygruppen substituiert und/oder durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann.

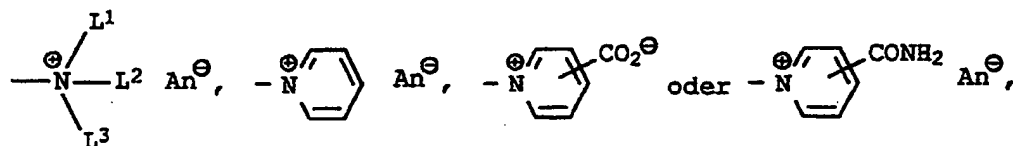
Alle in der vorliegenden Anmeldung auftretenden Alkyl- und Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in der vorliegenden Anmeldung substituierte Alkylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in der vorliegenden Anmeldung substituierte Phenylgruppen auftreten, so können, sofern nicht anderes vermerkt, z. B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl oder C₁-C₄-Mono- oder Dialkylsulfamoyl als Substituenten in Betracht kommen. Sie weisen dann in der Regel 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 Substituenten auf.

Reste R³, R⁴ und R⁵ sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy oder sec-Butoxy.

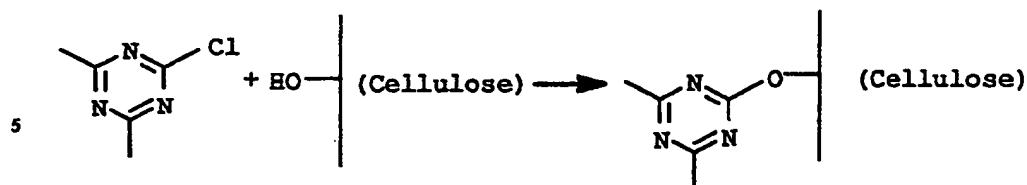
Der Rest Q steht für eine unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbare Gruppe. Solche Gruppen sind z. B. Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, OSO₃H, SSO₃H, OP(O)(OH)₂, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyloxy, C₁-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Dialkylamino oder ein Rest der Formel



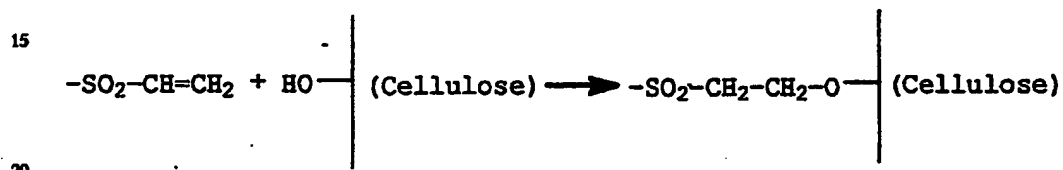
wobei L¹, L² und L³ unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl und An[⊖] jeweils die Bedeutung eines Äquivalents eines Anions besitzen. Als Anionen können dabei z. B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Mono-, Di- oder Trichloracetat, Methansulfonat, Benzolsulfonat oder 2- oder 4-Methylbenzolsulfonat in Betracht kommen.

Ankerreste E sind solche, die mit den Hydroxygruppen oder Stickstoffatome enthaltenden Gruppen der zu behandelnden Substrate substitutiv oder additiv reagieren.

Daß der Ankerrest mit den betreffenden Gruppen in den Substraten, z. B. mit den Hydroxygruppen der Cellulose, substitutiv reagiert, bedeutet, daß die Austrittsgruppen oder -atome (z. B. Fluor oder Chlor) im Ankerrest durch die Hydroxygruppen der Cellulose gemäß folgendem Schema substituiert werden:



10 Daß der Ankerrest mit betreffenden Gruppen in den Substraten, z. B. mit Hydroxygruppen der Cellulose, additiv reagiert, bedeutet, daß die Hydroxygruppen der Cellulose gemäß folgendem Schema an den Ankerrest addiert werden:



Heterocyclische Ankerreste E sind z. B. halogenhaltige Reste, die sich von den folgenden heterocyclischen Grundkörpern ableiten: 1,3,5-Triazin, Chinoxalin, Phthalazin, Pyrimidin oder Pyridazin, oder der 2-Alkylsulfonyl-benzthiazolrest.

25 Besonders seien folgende heterocyclische Reste genannt:

30

35

40

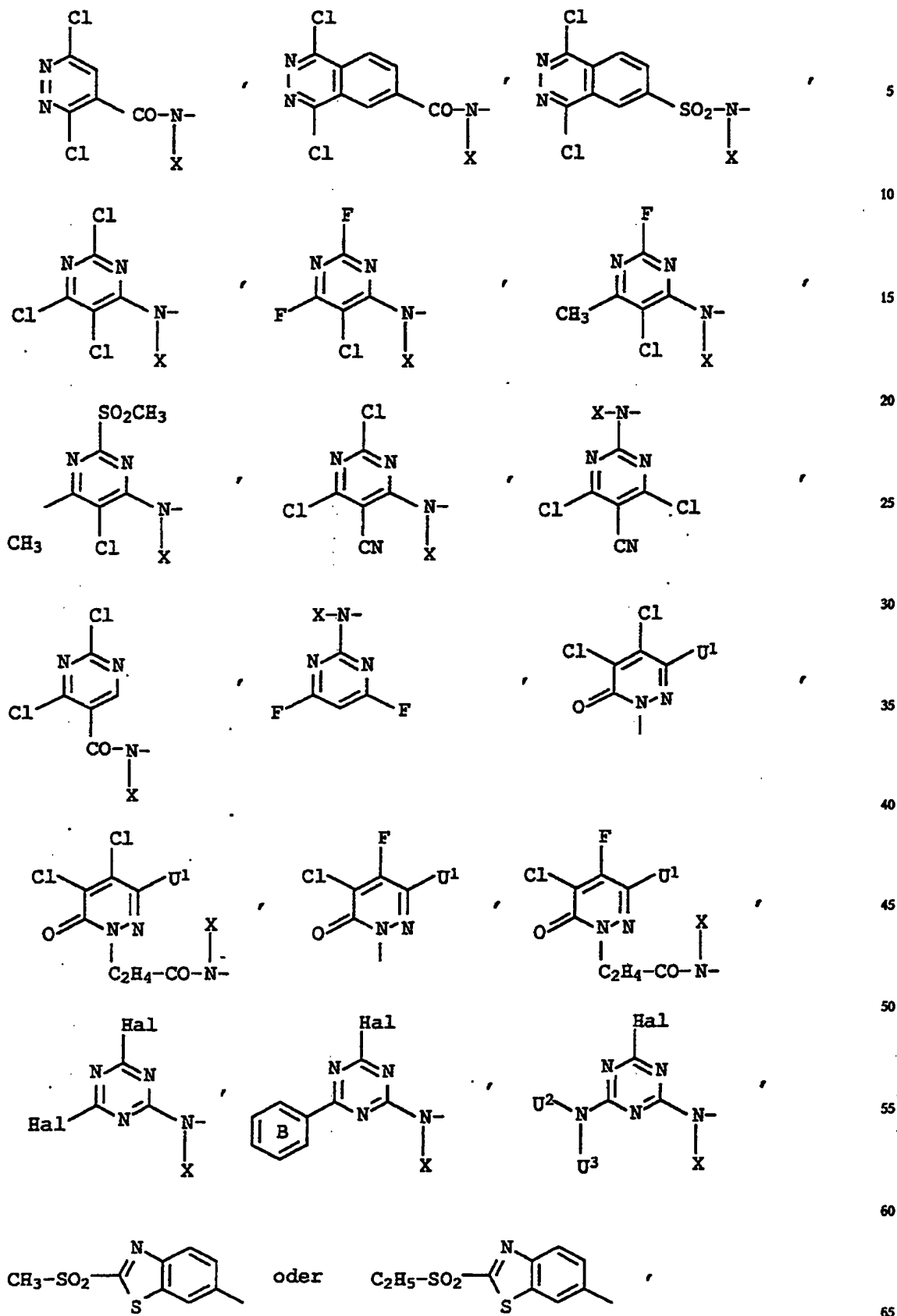
45

50

55

60

65



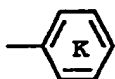
worin
X Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

Hal Fluor oder Chlor,

U¹ Wasserstoff oder Nitro und

- U² und U³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, Cyano, Hydroxysulfonyl oder einen Rest der Formel –SO₂–Y, worin Y die obengenannte Bedeutung besitzt, substituiert ist und jeweils durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder nicht benachbarte Imino- oder C₁–C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, oder U² und U³ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom, Pyrrolidiny, Piperidiny, Morpholiny, Piperaziny oder N-(C₁–C₄-Alkyl)piperaziny oder U² auch einen Rest der Formel

10



15 bedeuten,

- wobei die Ringe B und K jeweils ein- oder zweifach durch Hydroxysulfonyl substituiert und benzoanelliert sein können und der Ring K davon unabhängig ein- oder zweifach durch Chlor, Nitro, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Cyano, Carboxyl, Acetylamo, Hydroxysulfonylmethyl oder einen Rest der Formel CH₂–SO₂–Y, SO₂–Y, NH–CO–Y oder NU²–CO–NU²–Z–SO₂–Y, worin Y und U² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen und Z für C₂–C₆-Alkylen, das gegebenenfalls durch Hydroxy, Chlor, Cyano, Carboxyl, C₁–C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁–C₄-Alkanoyloxy oder Sulfato substituiert ist und durch jeweils 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder nicht benachbarte Imino- oder C₁–C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, steht, substituiert sein kann.

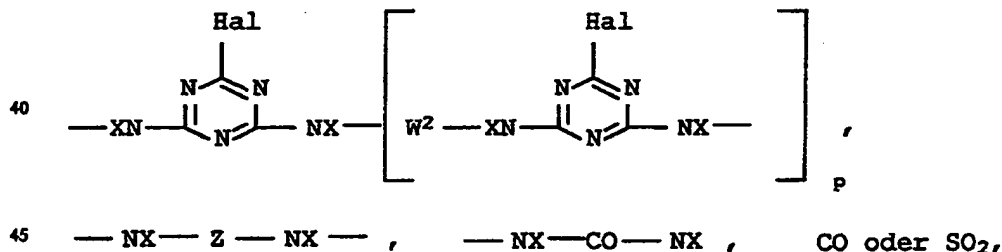
- Ankerreste E aus der aliphatischen Reihe sind beispielsweise Acryloyl-, Mono-, Di- oder Trichloracryloyl, Mono-, Di- oder Tribromacryloyl, –CO–CCl=CH–COOH, –CO–CH=CCl–COOH, 2-Chlorpropionyl, 1,2-Dichlorpropionyl, 1,2-Dibrompropionyl, 3-Phenylsulfonylpropionyl, 3-Methylsulfonylpropionyl, 2-Sulfatoethylaminosulfonyl, 2,3,3-Trifluor-2-chlorocyclobutylcarbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutylcarbonyl, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutylsulfonyl, 2-(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl)acryloyl, 1- oder 2-Alkyl- oder 1- oder 2-Arylsulfonylacryloyl, wie 1- oder 2-Methylsulfonylacryloyl, oder ein Rest der Formel SO₂–Y, W¹–SO₂–Y, CONX–W²–SO₂–Y oder NXCONX–W²–SO₂–Y, worin X und Y jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, W¹ C₁–C₄-Alkylen und W² C₁–C₄-Alkylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenylen bedeuten.

Reste W¹ und W² sind z. B. CH₂, (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, CH(CH₃)CH₂ oder CH(CH₃)CH(CH₃).

Reste W² sind weiterhin z. B. 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen.

T in Formel I stellt ein Brückenglied dar. Geeignete Brückenglieder gehorchen z. B. der Formel

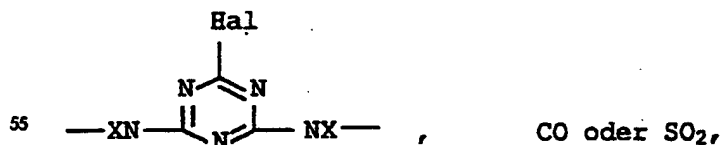
35



worin p für 0 oder 1 steht und Hal, W², X und Z jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Besonders als Brückenglieder zu nennen sind Reste der Formel

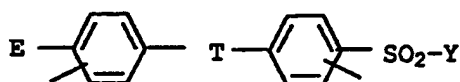
50



wobei CO oder SO₂ hervorzuheben sind.

Wenn n 2 bedeutet, so gehorcht D vorzugsweise der Formel

60



65

in der E, Y und T jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel I, in der R³, R⁴ und R⁵ jeweils Wasserstoff bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel I, in der E für Wasserstoff, einen Ankerrest aus der

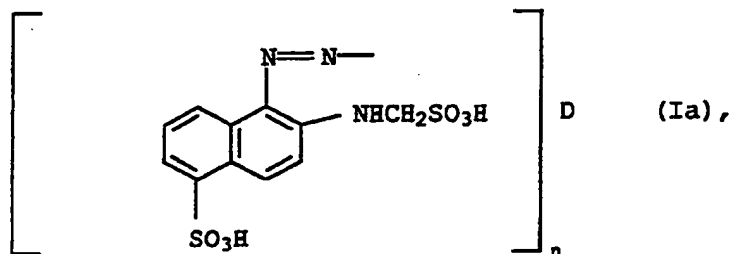
1,3,5-Triazinreihe oder einen Rest der Formel SO_2-Y , worin Y die obengenannte Bedeutung besitzt, steht.

Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel I, in der, wenn n 2 ist, T für einen Rest der Formel CO oder SO_2 steht.

Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel I, in der n 1 bedeutet.

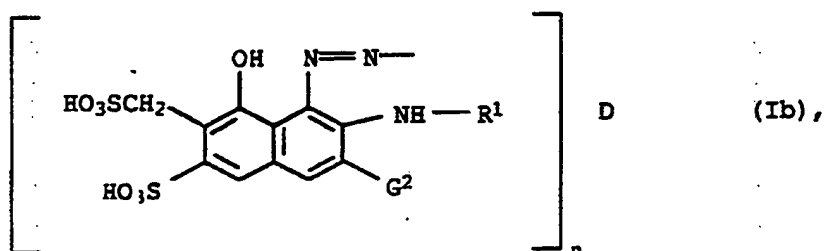
Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel I, in der der Ring A nicht benzoanelliert ist.

Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel Ia



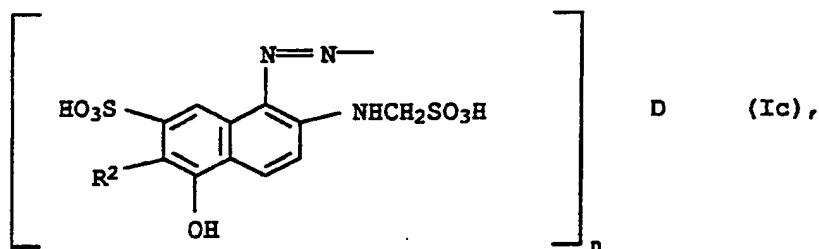
in der n und D jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel Ib



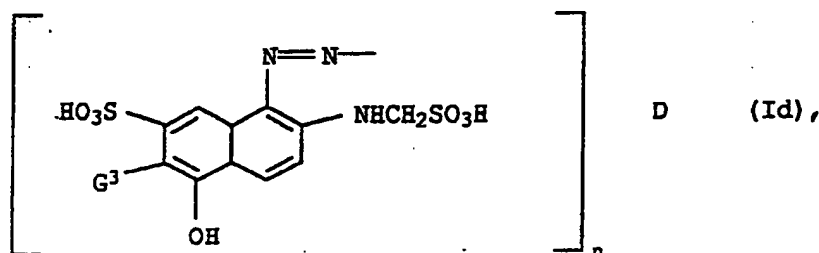
in der n, D, G² und R¹ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel Ic

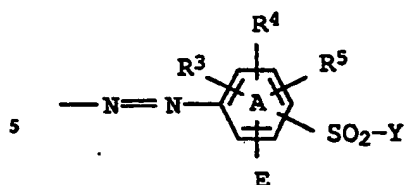


in der n, D und R² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Weiterhin bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel Id



in der G³ einen Rest der Formel



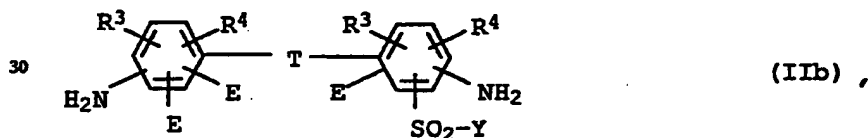
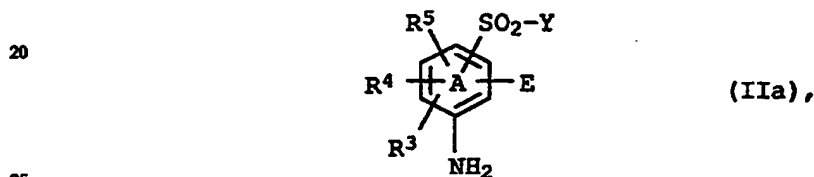
10 bedeutet und n, D, der Ring A, E, R³, R⁴, R⁵ und Y jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Besonders bevorzugt sind Reaktivfarbstoffe der Formel I, in der E für Wasserstoff oder einen Rest der Formel SO₂-Y, worin Y die obengenannte Bedeutung besitzt, steht.

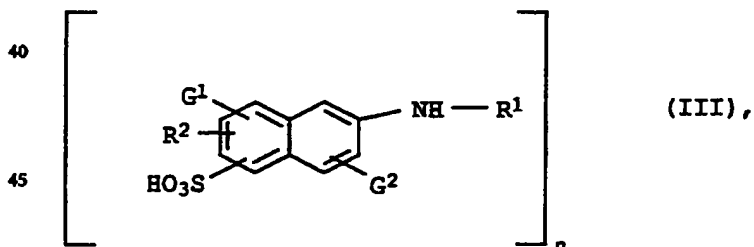
Besonders bevorzugt sind weiterhin Reaktivfarbstoffe der Formel I, in der der Rest der Formel SO₂-Y in ortho-Position zur Azogruppe steht.

15 Die neuen Reaktivfarbstoffe der Formel I können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

Beispielsweise kann man ein Anilin der Formel IIa oder IIb



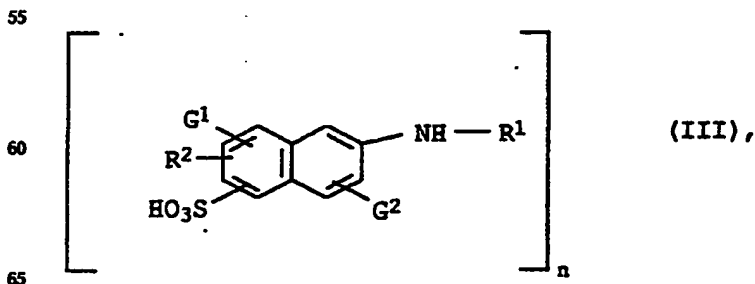
35 worin der Ring A, R³, R⁴, R⁵, E, Y und T jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, auf an sich bekanntem Weg diazotieren oder tetrazotieren und mit einem Aminonaphthalin der Formel III



50 in der G¹, G², R¹ und R² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, kuppeln.

Die Aniline der Formel IIb können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden, beispielsweise wie in der älteren deutschen Patentanmeldung 195 08 311.3 beschrieben.

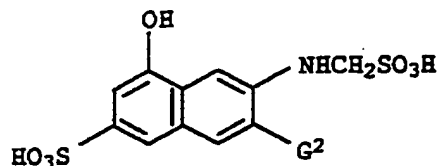
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Naphthylamine der Formel III



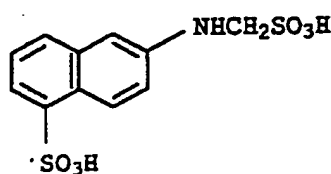
in der
G¹ Wasserstoff oder Hydroxy,

G² Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl,
R¹ Wasserstoff oder Hydroxysulfonylmethyl und
R² Wasserstoff oder Hydroxysulfonylmethyl

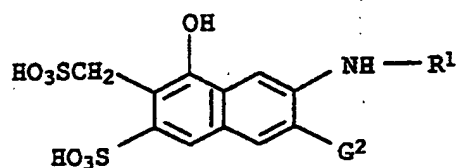
bedeuten,
mit der Maßgabe, daß mindestens eine Hydroxysulfonylmethylgruppe im Molekül vorhanden ist und daß
Naphthylamine der Formel



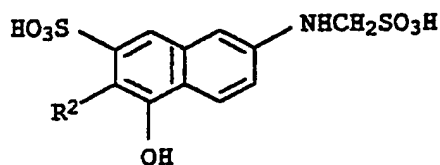
in der G² die obengenannte Bedeutung besitzt, ausgenommen sind.
Bevorzugt sind Naphthylamine der Formeln IIIa bis IIIc



(IIIa),



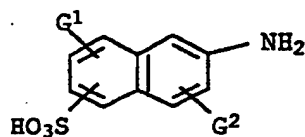
(IIIb),



(IIIc),

wobei G², R¹ und R² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Die neuen Naphthylamine der Formel III können nach an sich bekannter Weise erhalten werden.
Beispielsweise kann man ein Naphthalinderivat der Formel IV



(IV),

in der G¹ und G² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit dem Anlagerungsprodukt eines Alkalibisulfits an Formaldehyd, z. B. Formaldehydnatriumbisulfit der Formel HOCH2SO3Na, in basischen Milieu umsetzen.

Durch partielle Hydrolyse im Alkalischen kann man die Hydroxysulfonylmethylaminogruppe auch wieder in die freie Aminogruppe überführen.

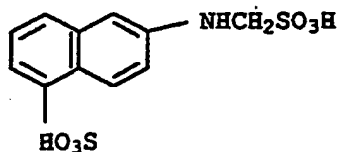
Die neuen Reaktivfarbstoffe der Formel I eignen sich in vorteilhafter Weise zum Färben oder Bedrucken von Hydroxygruppen oder Stickstoffatome aufweisenden organischen Substraten. Solche Substrate sind beispielsweise Leder oder Fasermaterial, das überwiegend natürliche oder synthetische Polyamide oder regenerierte Cellulose enthält. Vorzugsweise eignen sich die neuen Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial auf der Basis von Wolle oder insbesondere von Baumwolle. Man erhält Ausfärbungen in roten Farbtönen.

Insbesondere auf Substraten auf Basis von Cellulose werden farbstärke Färbungen mit sehr hoher Fixierausbeute erhalten, die eine sehr gute Lichtechtheit sowie vorzügliche Naßechtheiten, wie Wasch-, Chlorbleich-, Peroxidbleich-, Alkali-, Meerwasser- oder Schweißechtheit, aufweisen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

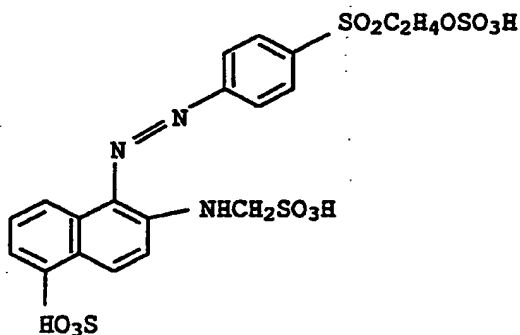
Beispiel 1

a) 149 g (0,5 mol) 2-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure wurden in 750 ml Wasser suspendiert und durch Zugabe von Natronlauge gelöst. Bei einem pH-Wert von 6,5 wurden portionsweise 106 g (0,75 mol) Formaldehydnatriumbisulfid zugegeben und 4 h bei 560°C geführt. Durch Zugabe von 200 g Natriumchlorid wurde das Produkt der Formel



ausgefällt und 449 g (0,4 mol) feuchte Paste erhalten.

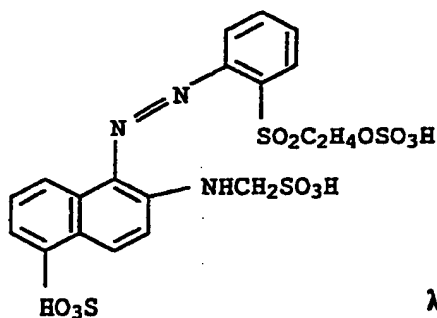
b) 15 g (0,05 mol) 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)anilin wurden in 200 ml Eiswasser angerührt, mit 15 ml 10 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C durch Zutropfen von 15 ml 23gew.-%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 2stündigem Rühren bei 0 bis 5°C wurde der geringe Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zersetzt. Zu dieser Lösung wurden 56 g (0,05 mol) der unter a) beschriebenen Verbindung gegeben und die Reaktionslösung mit Natriumacetat bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und stellte den pH-Wert mit Natriumcarbonat auf 5 bis 5,5. Durch Zugabe von 300 ml Methanol und 2 l Aceton wurden 27 g (0,044 mol) des scharlachfarbenen Farbstoffs der Formel



erhalten; λ_{\max} (Wasser): 483 nm.

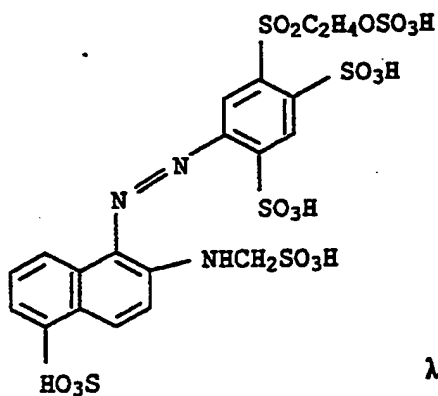
In analoger Weise werden die folgenden Farbstoffe erhalten.

Beispiel 2

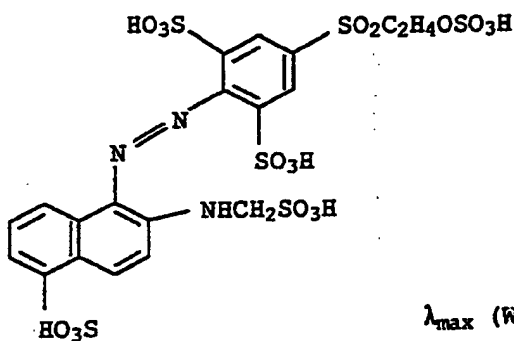


λ_{\max} (Wasser): 495 nm

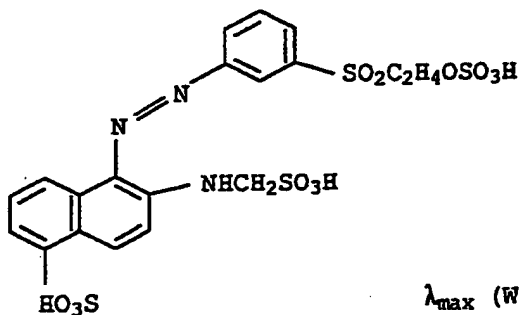
Beispiel 3

 λ_{\max} (Wasser): 514 nm

Beispiel 4

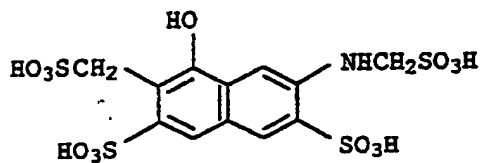
 λ_{\max} (Wasser): 475 nm

Beispiel 5

 λ_{\max} (Wasser): 514 nm

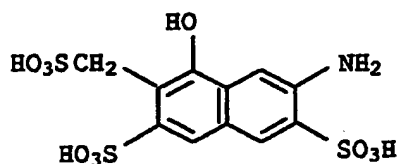
Beispiel 6

a) 207 g (0,5 mol) 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure wurden in 750 ml Wasser suspendiert und mit Natronlauge gelöst. Bei einem pH-Wert von 8,5 wurden portionsweise 176,5 g (1,25 mol) Formaldehyd-natriumbisulfit zugegeben und 20 h bei 60°C berührt. Mit 350 g Kaliumchlorid wurde das Produkt der Formel

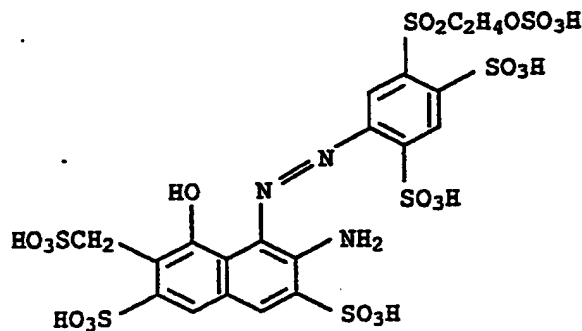


ausgefällt und 523 g feuchte Paste erhalten.

b) 523 g der unter a) hergestellten Verbindung wurden in 800 ml Wasser suspendiert und mit 75 ml (1,35 mol) wäßriger Natronlauge versetzt und 7 h bei 80°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit verdünnter Salzsäure ein pH-Wert von 3 eingestellt und mit 300 g Kaliumchlorid ausgesalzen. Man erhielt 182,5 g (0,35 mol) eines beigen Feststoffs der Formel



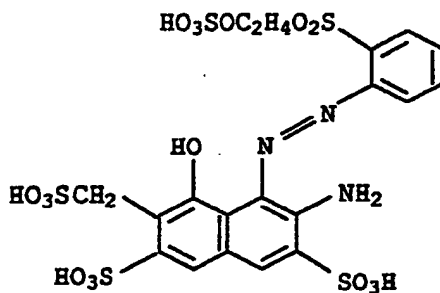
c) 25 g (0,05 mol) 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)anilin-4,6-disulfonsäure wurden in 200 ml Eiswasser angerührt, mit 15 ml 10 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5 °C durch Zutropfen von 15 ml 23gew.-%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 3-stündigem Rühren bei bis 5°C wurde der geringe Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zersetzt. Zu dieser Lösung wurden 26 g (0,05 mol) der unter b) hergestellten Verbindung gegeben und die Reaktionslösung mit Natriumacetat bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und stellte den pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 5 bis 5,5. Durch Fällen mit Methanol/Aceton wurden 38,3 g (0,044 mol) eines rotvioletten Farbstoffs der Formel



erhalten; λ_{\max} (Wasser): 544 nm.

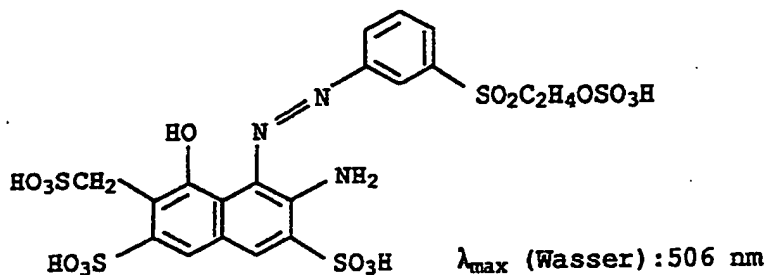
In analoger Weise werden die folgenden Farbstoffe erhalten.

Beispiel 7

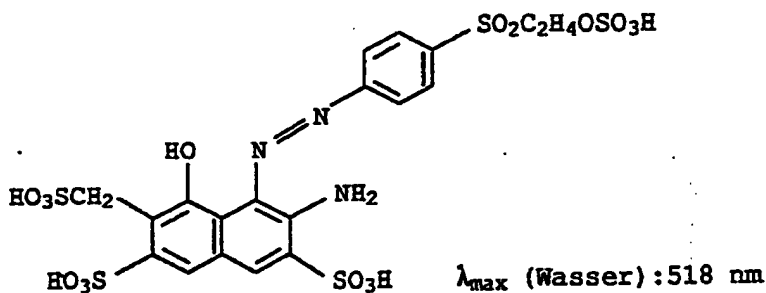


λ_{\max} (Wasser): 529 nm

Beispiel 8

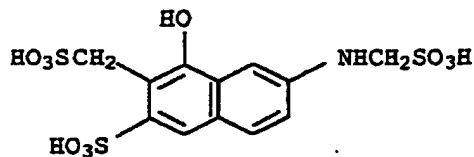


Beispiel 9

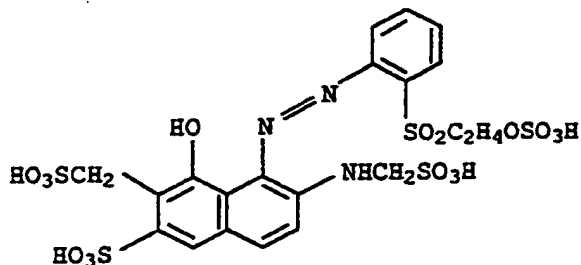


Beispiel 10

a) 129 g (0,5 mol) 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure wurden in 750 ml Wasser suspendiert und mit Natronlauge gelöst. Bei einem pH-Wert von 8 bis 8,5 wurden portionsweise 176,3 g (1,25 mol) Formaldehydnatriumbisulfit zugegeben und 9 h bei 60°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mit 300 g Natriumchlorid ausgefällt. Man erhielt 447 g (0,41 mol) eines beigen Feststoffs der Formel



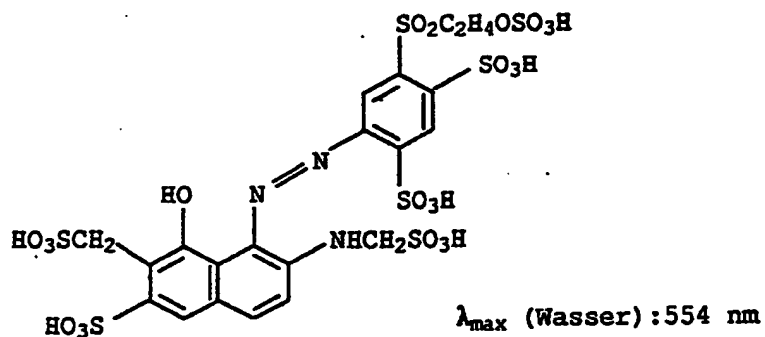
b) 15 g (0,05 mol) 2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)anilin wurden in 200 ml Eiswasser angerührt, mit 20 ml 10 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C durch Zutropfen von 15 ml 23gew.-%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 2-stündigem Rühren bei 0 bis 5°C wurde der geringe Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zersetzt. Zu dieser Lösung wurden 55 g (0,05 mol) der unter a) beschriebenen Verbindung gegeben und die Reaktionslösung mit Natriumacetat bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und stellte den pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 5 bis 5,5. Durch Fällen mit Methanol/Aceton wurden 37,9 g (0,047 mol) eines rotvioletten Farbstoffs der Formel



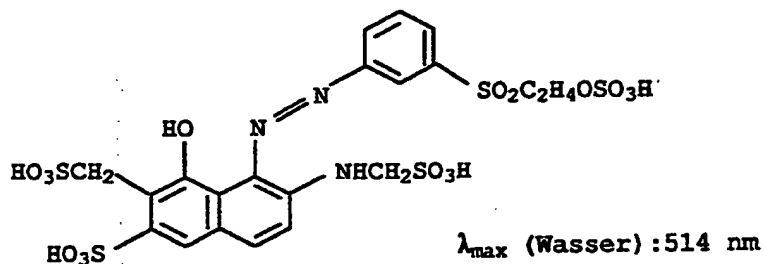
erhalten; λ_{\max} (Wasser): 542 nm.

In analoger Weise werden die folgenden Farbstoffe erhalten:

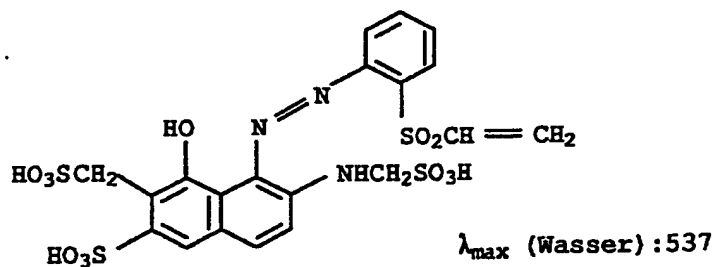
Beispiel 11



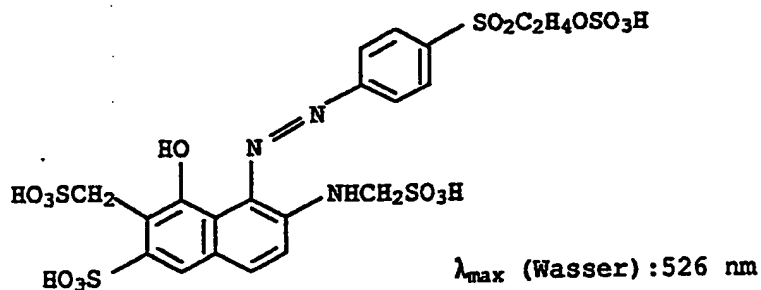
Beispiel 12



Beispiel 13



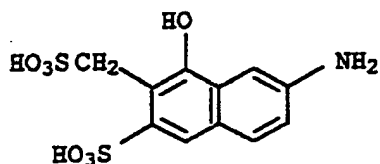
Beispiel 14



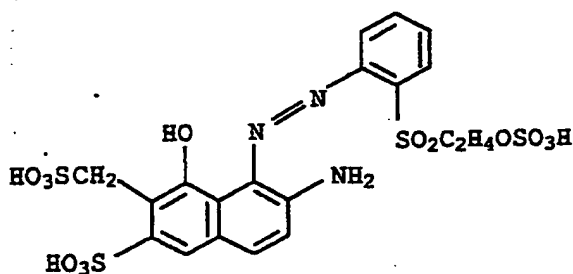
Beispiel 15

a) 129 g (0,5 mol) 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure wurden in 750 ml Wasser suspendiert und

mit Natronlauge gelöst. Bei einem pH-Wert von 8 bis 8,5 wurden portionsweise 176,3 g (1,25 mol) Formaldehydnatriumbisulfit zugegeben und 9 h bei 60°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 5137,5 ml (2,5 mol) 50gew.-%ige Natronlauge zugegeben und 1,5 h bei 90°C erhitzt. Danach wurde mit verdünnter Salzsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und der Niederschlag filtriert. Die Paste wurde in 800 ml Wasser angerührt und mit 100 ml gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung versetzt. Man erhielt 208 g (0,358 mol) einer feuchten Paste der Formel



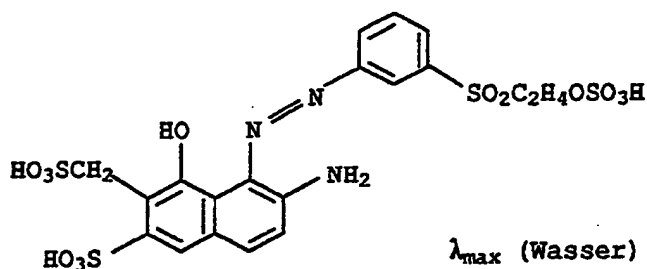
b) 13,5 g (0,045 mol) 2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)anilin wurden in 200 ml Eiswasser angerührt, mit 20 ml 10 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C durch Zutropfen von 13,5 ml 23gew.-%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 2-stündigem Rühren bei 0 bis 5°C wurde der geringe Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zersetzt. Zu dieser Lösung wurden 31 g (0,045 mol) der unter a) hergestellten Verbindung gegeben und die Reaktionslösung mit Natriumacetat bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und stellte den pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 5 bis 5,5. Durch Zugabe von 100 g Natriumchlorid wurde das Produkt ausgefällt und 34 g (0,041 mol) eines roten Farbstoffs der Formel



erhalten; λ_{\max} (Wasser): 522 nm.

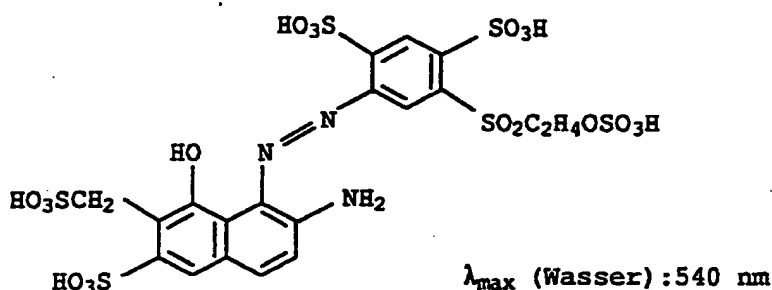
In analoger Weise werden die folgenden Farbstoffe erhalten.

Beispiel 16

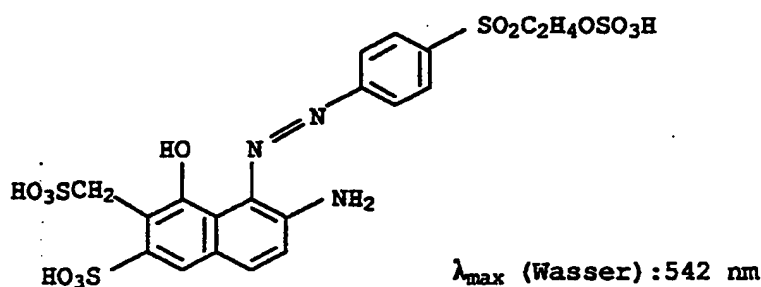


λ_{\max} (Wasser): 498 nm

Beispiel 17

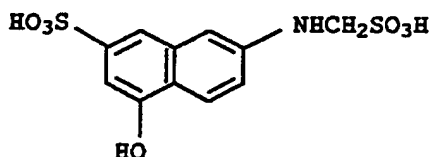


Beispiel 18



Beispiel 19

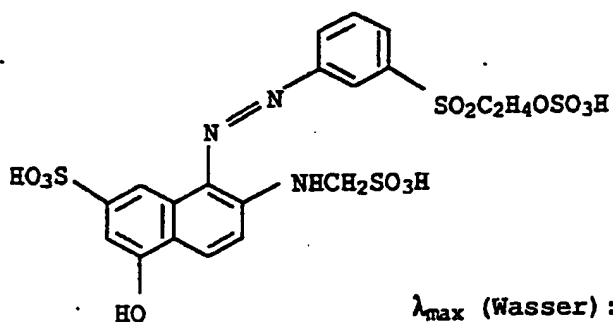
a) 386 g (1,5 mol) 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure wurden in 2250 ml Wasser suspendiert und mit Natronlauge gelöst. Bei einem pH-Wert von 5 wurden 318 g (2,25 mol) Formaldehydnatriumbisulfit zugegeben und 4 h bei 60°C gerührt. Das nach vollständiger Umsetzung erhaltene Produkt der Formel



wurde in Lösung ohne Zwischenisolierung als Kupplungskomponente verwendet.

b) 14,5 g (0,05 mol) 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)anilin wurden in 200 ml Eiswasser angerührt, mit 20 ml 10 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C durch Zutropfen von 15 ml 23gew.-%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 3-stündigem Rühren bei 0 bis 5°C wurde der geringe Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zersetzt.

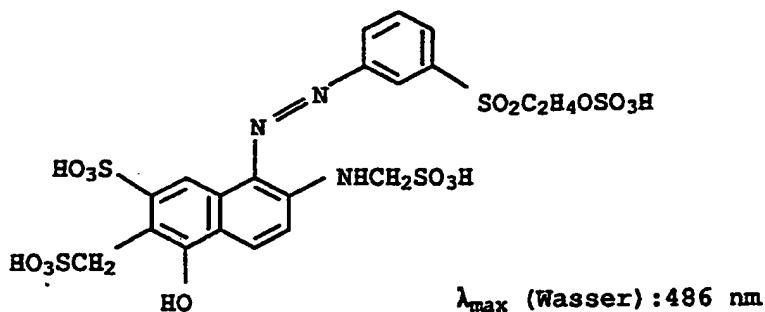
106 ml (0,053 mol) der unter a) beschriebenen Lösung wurden mit Eis versetzt und mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 gestellt. Die Diazoniumsalzlösung wurde zu dieser Lösung getropft und dabei mit Natriumacetat ein pH-Wert von 2,5 bis 3 eingehalten. Nach Beendigung der Reaktion ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und stellte den pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 5 bis 5,5. Durch Zugabe von 150 g Kaliumchlorid und 50 g Natriumchlorid wurde der Farbstoff ausgefällt. Nach Filtration erhielt man 37,5 g (0,048 mol) eines scharlachfarbenen Farbstoffs der Formel



wurde in Lösung ohne Zwischenisolierung als Kupplungskomponente verwendet.

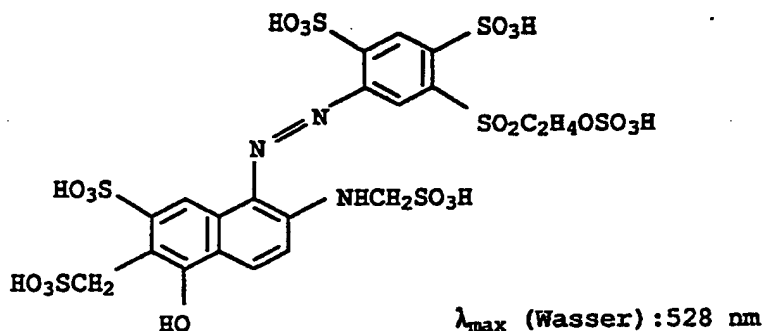
b) 14,5 g (0,05 mol) 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)anilin wurden in 200 ml Eiswasser angerührt, mit 20 ml 10 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C durch Zutropfen von 15 ml 23gew.-%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 3-stündigem Rühren bei 0 bis 5°C wurde der geringe Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zersetzt.

112 ml (0,053 mol) der unter a) beschriebenen Lösung wurden mit Eis versetzt und mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 gestellt. Die Diazoniumsalzlösung wurde zu dieser Lösung getropft und dabei mit Natriumacetat ein pH-Wert von 2,5 bis 3 eingehalten. Nach Beendigung der Reaktion ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und stellte den pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 5 bis 5,5. Durch Zugabe von 200 g Natriumchlorid wurde der Farbstoff ausgefällt. Nach Filtration erhielt man 47,8 g (0,045 mol) eines scharlachfarbenen Farbstoffs der Formel

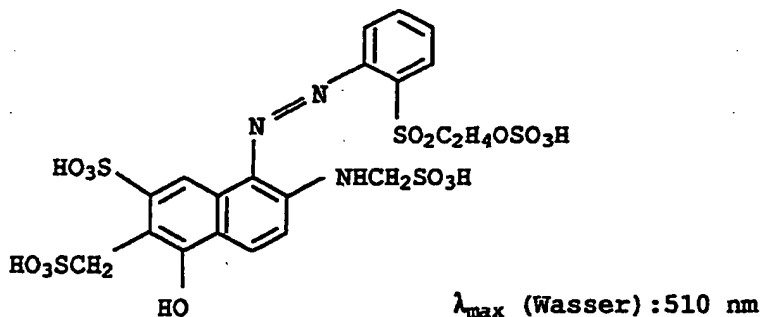


In analoger Weise wird der folgende Farbstoff erhalten.

Beispiel 23



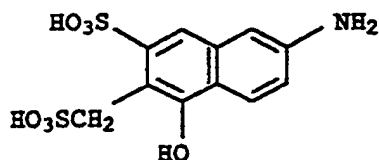
Beispiel 24



Beispiel 25

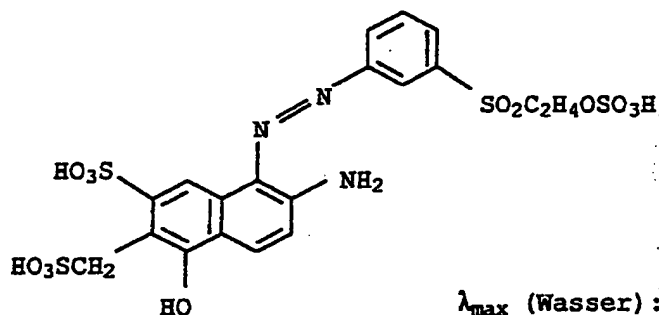
a) 1,05 l (0,5 mol) der in Beispiel 21a) beschriebenen Lösung wurden auf 60°C erhitzt und portionsweise bei dieser Reaktionstemperatur mit insgesamt 137,5 ml (2,5 mol) 50gew.-%iger Natronlauge versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde der pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf 5 gestellt und durch Zugabe von

200 g Natriumchlorid 497 g (0,33 mol) feuchte Paste der Formel



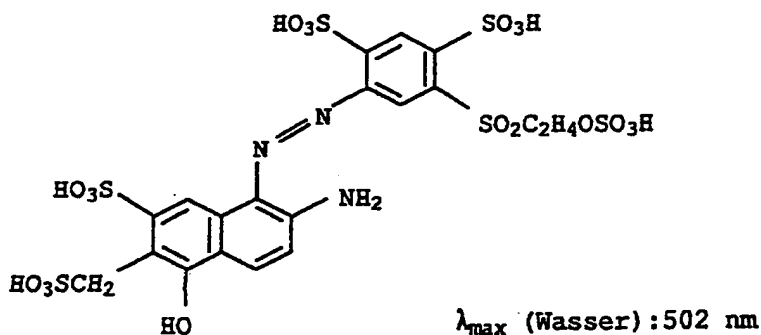
isoliert.

b) 14,5 g (0,05 mol) 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)anilin wurden in 200 ml Eiswasser angerührt, mit 20 ml 10 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C durch Zutropfen von 15 ml 23gew.-%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 2-stündigem Rühren bei 0 bis 5°C wurde der geringe Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zersetzt. Zu dieser Lösung wurden 74 g (0,05 mol) der unter a) hergestellten Verbindung gegeben und die Reaktionslösung mit Natriumacetat bei pH 3,5 bis 4 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und stellte den pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 5 bis 5,5. Durch Fällen mit einer Methanol/Ethanol-Mischung erhielt man 35,1 g (0,042 mol) des Farbstoffs der Formel



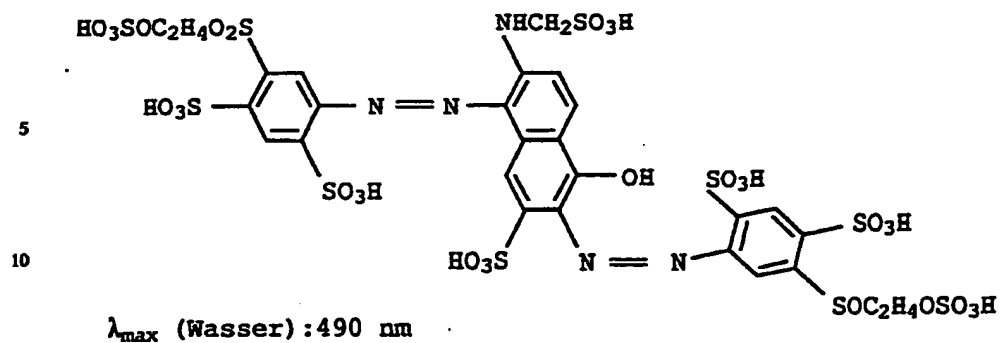
In analoger Weise wird der folgende Farbstoff erhalten.

Beispiel 26



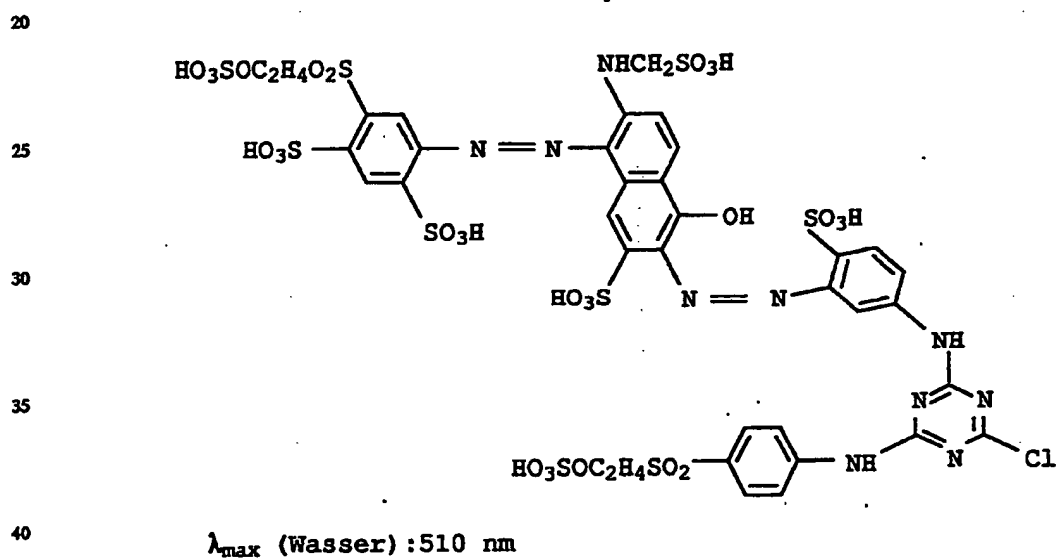
Beispiel 27

35,3 g (0,075 mol) 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)anilin-4,6-disulfonsäure wurden in 300 ml Eiswasser angerührt, mit 30 ml 10 N Salzsäure versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C durch Zutropfen von 22,5 ml 23gew.-%iger wäßriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 2-stündigem Rühren bei 0 bis 5°C wurde der geringe Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zersetzt. 70 ml (0,035 mol) der in Beispiel 19 a) beschriebenen Lösung wurden mit Eis versetzt und mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 gestellt. Die Hälfte der Diazoniumsalzlösung wurde zu dieser Lösung getropft, wobei gleichzeitig der pH-Wert mit Natriumacetat zwischen 2,5 und 3 gehalten wurde. Nachdem die Kupplung in ortho-Stellung zur Aminogruppe vollständig war, wurde der pH-Wert auf 5 bis 5,5 angehoben und die restliche Diazoniumsalzlösung zugegeben. Durch Fällen mit Methanol/Ethanol-Mischung wurden 50,3 g (0,034 mol) eines scharlachfarbenen Farbstoffs der Formel

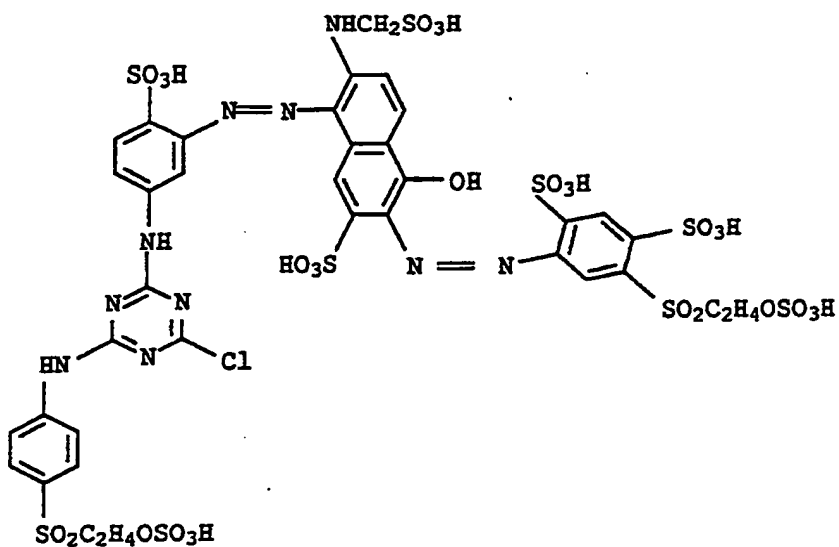


15 erhalten.
In analoger Weise werden die folgenden Farbstoffe erhalten.

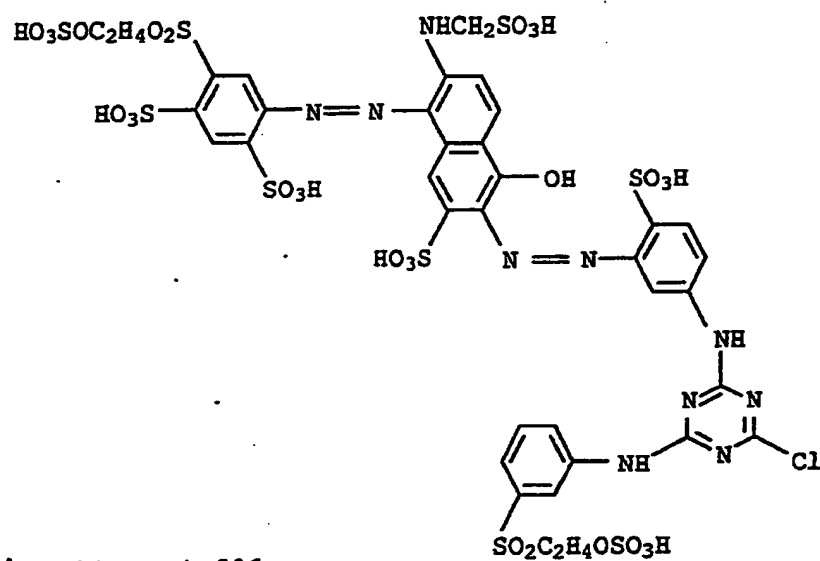
Beispiel 28



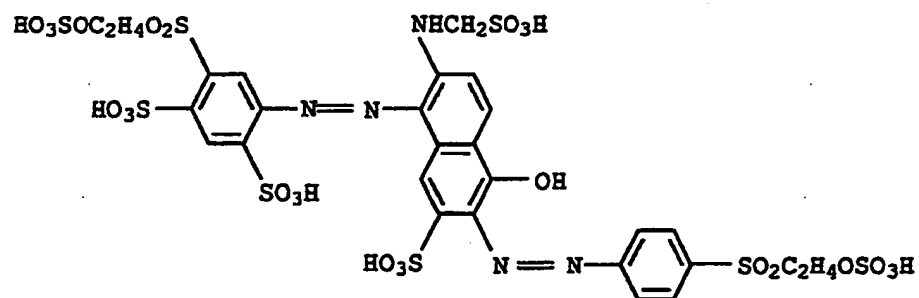
Beispiel 29

 λ_{max} (Wasser): 494 nm

Beispiel 30

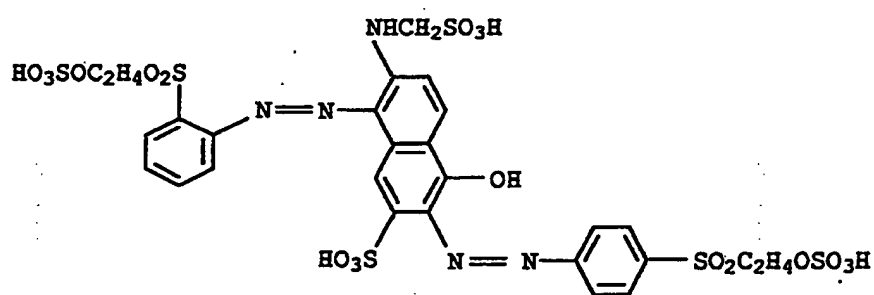
 λ_{max} (Wasser): 506 nm

Beispiel 31



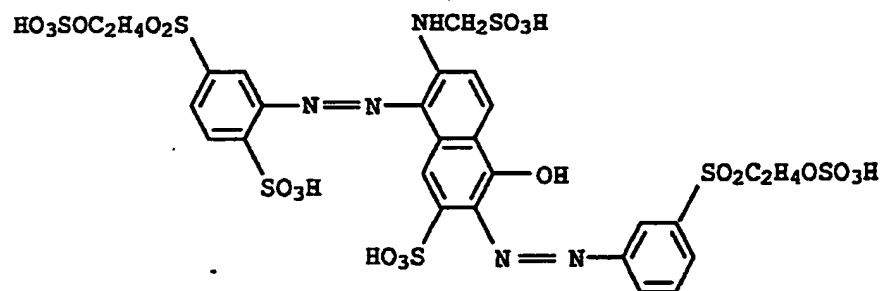
λ_{\max} (Wasser) : 500 nm

Beispiel 32



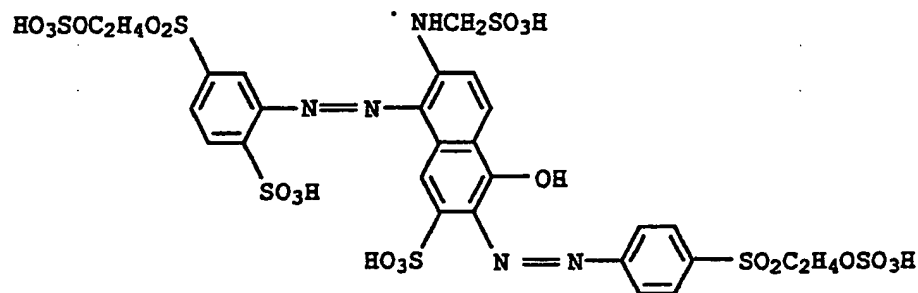
λ_{\max} (Wasser) : 495 nm

Beispiel 33



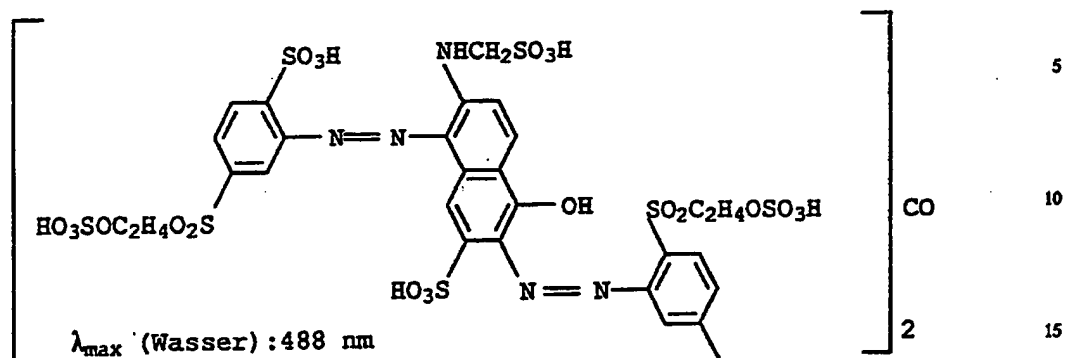
λ_{\max} (Wasser) : 492 nm

Beispiel 34

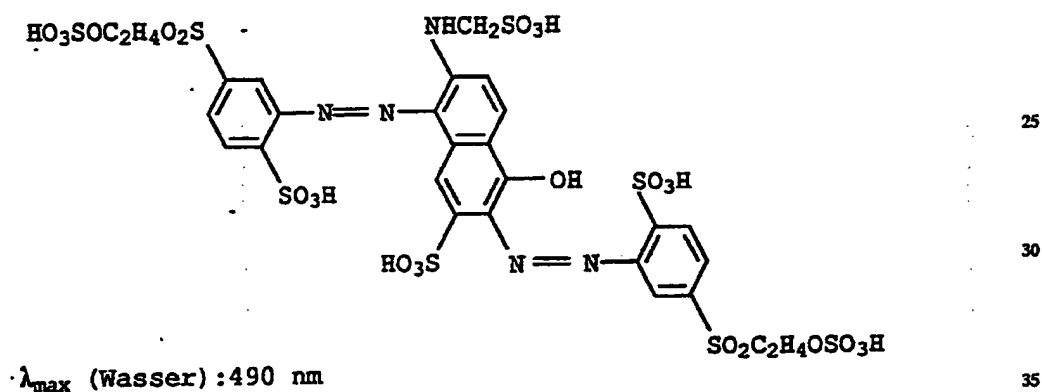


λ_{\max} (Wasser) : 496 nm

Beispiel 35

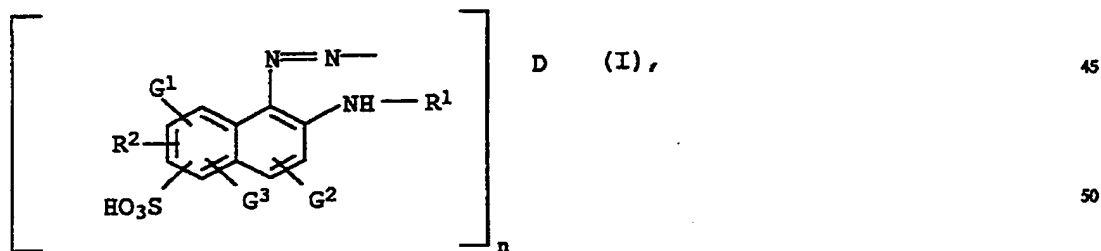


Beispiel 36



Patentansprüche

1. Reaktivfarbstoffe der Formel I

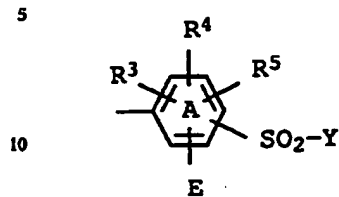


in der

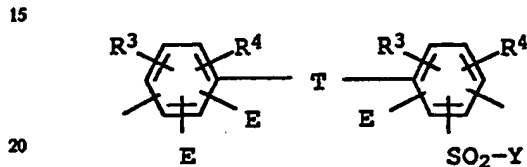
n 1 oder 2,

G¹ Wasserstoff oder Hydroxy,G² Wasserstoff oder Hydroxy oder Hydroxysulfonyl,G³ Wasserstoff oder einen Rest der Formel

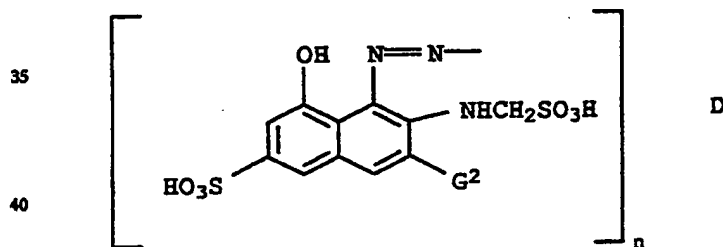
R^1 Wasserstoff oder Hydroxysulfonylmethyl,
 R^2 Wasserstoff oder Hydroxysulfonylmethyl und
 D, wenn n 1 ist, einen Rest der Formel



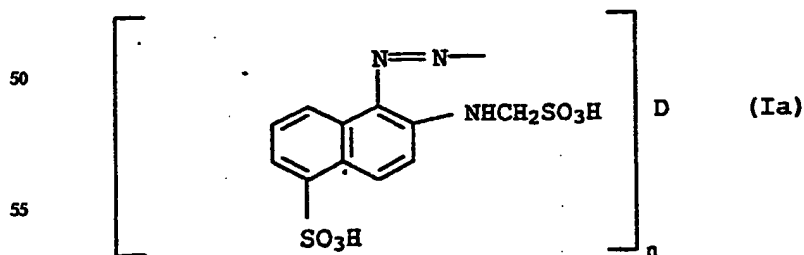
oder, wenn n 2 ist, einen Rest der Formel



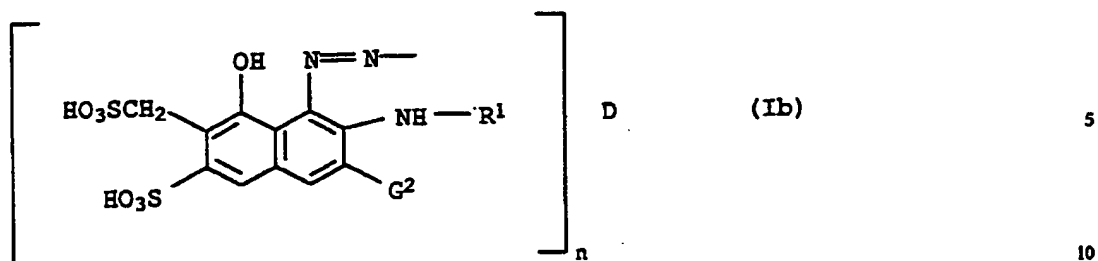
bedeuten,
 worin der Ring A benzoanelliert sein kann, R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff,
 C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen oder Hydroxysulfonyl, E für Wasserstoff, einen heterocyclischen
 Ankerrest oder einen Ankerrest aus der aliphatischen Reihe, Y für Vinyl oder einen Rest der Formel
 C_2H_4-Q , wobei Q die Bedeutung einer unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbaren Gruppe
 besitzt, und T für ein Brückenglied stehen,
 mit der Maßgabe, daß mindestens eine Hydroxysulfonylmethylgruppe im Molekül vorhanden ist und daß
 Farbstoffe der Formel



in der n, D und G^2 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, ausgenommen sind.
 2. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, die der Formel Ia

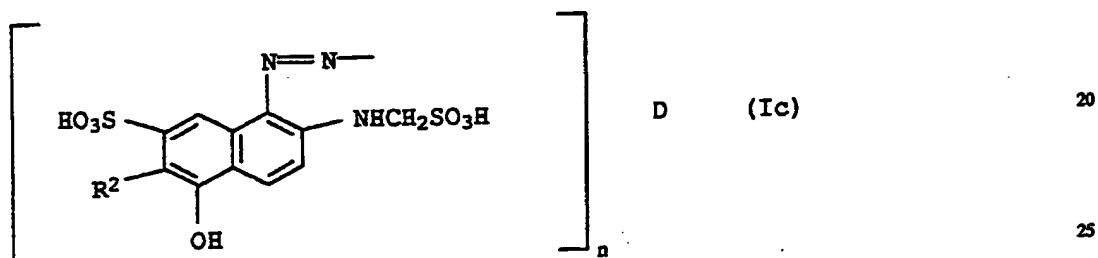


gehören, in der n und D jeweils die im Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.
 3. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, die der Formel Ib



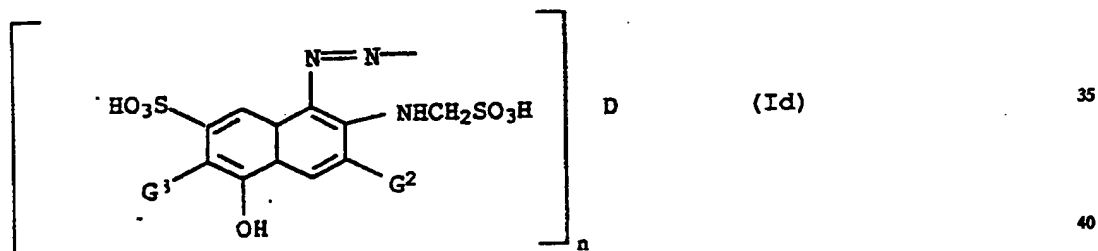
gehören, in der n, D, G² und R¹ jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

4. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, die der Formel Ic



gehören, in der n, D und R² jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

5. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, die der Formel Id



gehören, in der G³ einen Rest der Formel



bedeutet und n, D, der Ring A, E, R³, R⁴, R⁵ und Y jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

6. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R³, R⁴ und R⁵ jeweils Wasserstoff

bedeuten.

7. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, wenn n 2 ist, T für einen Rest der

Formel CO oder SO₂ steht.

8. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n 1 bedeutet.

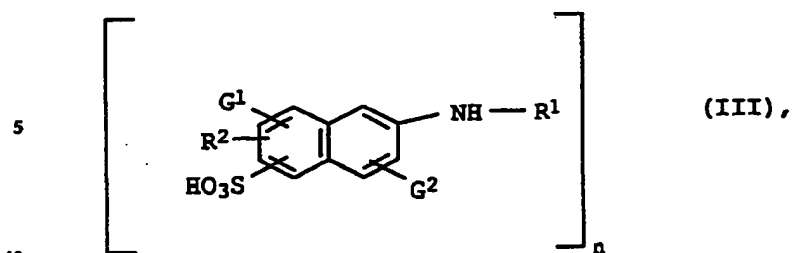
9. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß E für Wasserstoff oder einen Rest der

Formel SO₂-Y, worin Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt, steht.

10. Reaktivfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest der Formel SO₂-Y in

ortho-Position zur Azogruppe steht.

11. Naphthylamine der Formel III



in der

G^1 Wasserstoff oder Hydroxy,

G^2 Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl,

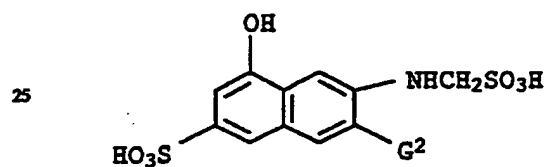
R^1 Wasserstoff oder Hydroxysulfonylmethyl und

R^2 Wasserstoff oder Hydroxysulfonylmethyl

bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens eine Hydroxysulfonylmethylgruppe im Molekül vorhanden ist,

und daß Naphthylamine der Formel



in der G^2 die obengenannte Bedeutung besitzt, ausgenommen sind.

12. Verwendung der Reaktivfarbstoffe gemäß Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von Hydroxygruppen oder Stickstoffatome aufweisenden organischen Substraten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.